Ueber

zwei stereoisomere Oxime des Dypnons und Benzalacetophenons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Karl Ruppenthal

aus Ludwigshafen a/Rh.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Januar 1907.

Erlangen 1907.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Dekan: Professor Dr. Lenk.
Referent: Professor Dr. O. Fischer.

Meinen lieben Eltern

in Verehrung und Dankbarkeit

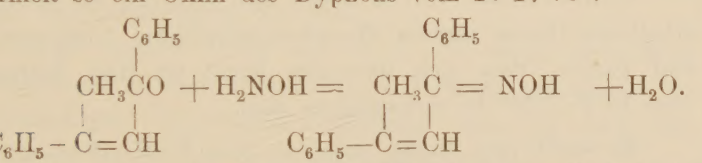
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549821_0071

Theoretischer Teil.

Im Jahre 1890 liess Delacre *) eine alkoholische Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumalkoholat bei Zimmertemperatur auf Dypnon einwirken und erhielt so ein Oxim des Dypnons vom F. P. 78°.



Als später Henrich und Wirth eine alkoholische Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit Dypnon kochten, erhielten sie ein von Obigem verschiedenes Oxim vom F. P. 132°. (Ber. 37 731; Monatshefte für Chemie 25 423.)

Die beiden letzteren Forscher stellten dann fest, dass man das eine oder andere Oxim nach Belieben darstellen kann, jenachdem man in sauerer oder alkalischer Lösung arbeitet.

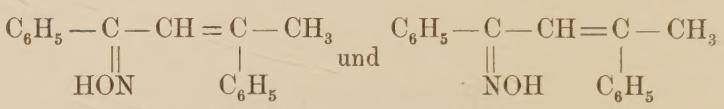
Wird nämlich neutrale oder schwach alkalische Hydroxylaminlösung benutzt, so erhält man ein bei 78° schmelzendes, in Nadeln krystallisierendes Präparat, während man beim Arbeiten in saurer Lösung zu einem bei 132° schmelzendem monokline Prismen darstellenden Produkt gelangt.

Beide Körper hatten nach ihrer chemischen Zusammensetzung und Molekulargrösse die gleiche qualitative und

1) Bulletins de l'academie royale de Belgique 1890. III. Ser. 20 pag. 465.

quantitative Zusammensetzung und konnten daher stereoisomer sein im Sinne folgender Formeln:

I. II.

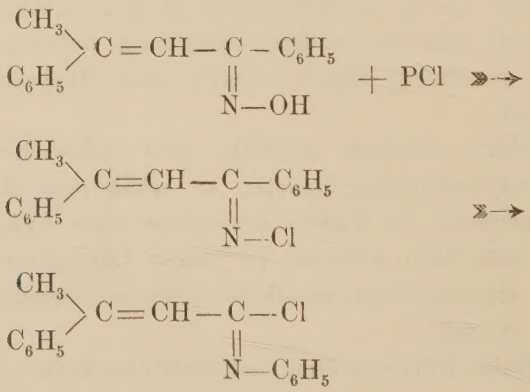


Syn-Dypnonoxim Anti-Dypnonoxim.

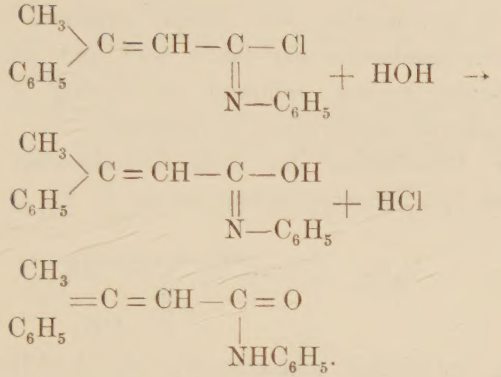
Die Entscheidung, welche Formel dem einen oder andern Produkt zukommt, musste sich aus dem Verlauf der Beckmann'schen Umlagerung ergeben.

Henrich und Wirth haben also versucht, die beiden erhaltenen Oxime mittelst Phosphorpentachlorid umzulagern und fanden, dass sich dies sehr leicht bei dem Körper vom F. P. 132° bewerkstelligen lässt.

Es wurde ein Anilid erhalten vom F. P. 121°, welches bei der Spaltung Anilin ergab. Diese Tatsache lässt sich auf Grund der Annahme, dass Syn-Dypnonoxim vorliegt durch folgende Art des Reaktionsverlaufs interpretieren:



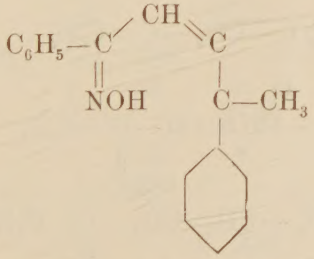
Dies intermediär gebildete umgelagerte Chlorid des Oxims wird durch Wasser unter Entwicklung von Salzsäure sofort wieder zersetzt.



Wir haben also in dem Körper vom F. P. 132° das sog. Syn-Dypnonoxim vor uns.

Das isomere Oxim vom F. P. 78° setzte aber allen Versuchen, es nach Beckmanns Methode umzulagern so hartnäckigen Widerstand entgegen, dass es von den üblichen Reagentien nicht angegriffen wurde.

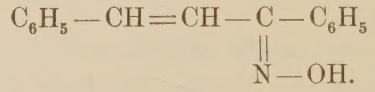
Henrich und Wirth suchten die Reaktionsträgheit des Anti-Dypnonoxims bei der Umlagerung einerseits durch die umfangreiche und dadurch in ihrer Bewegung schwerfälligere Methyl-Phenyl-Äthylen-Gruppe zu erklären, andrerseits glaubten sie dies der grossen Nähe der Hydroxylgruppe bei dem Phenylreste zuschreiben zu müssen, da dessen Schwingungen wohl sterische Hinderung bewirken könnten.



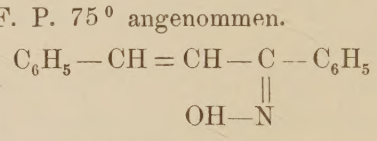
Bei den von mir auf ähnliche Weise hergestellten Reaktionsprodukten des Benzalacetophenons mit Hydroxylamin machte ich dieselbe Erfahrung.

Auch hier wurden zwei Körper erhalten, von denen der höherschmelzende der labile war und leicht umgelagert werden konnte, während der niedrig schmelzende mit Phosphorpentachlorid nicht reagierte.

Die Constitution des höherschmelzenden Produkte wurde als Syn-Benzalacetophenonoxim F. P. 114° festgestellt.

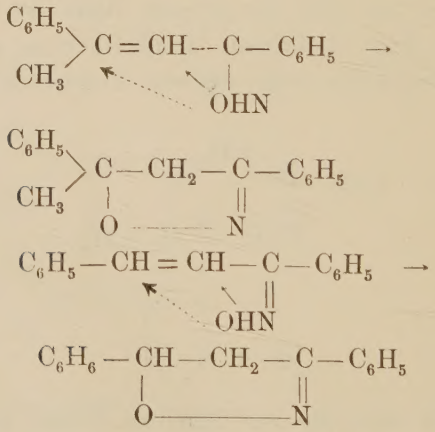


Die des niedrig schmelzenden als Anti-Benzalaceto phenonoxim F. P. 75° angenommen.



Die Reaktionsträgheit der Körper vom F. P. 78° und F. P. 75° konnte ihren Grund aber auch darin haben, dass gar kein Oxim in ihnen vorliegt.

Es ist nämlich möglich, dass sich bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf jene Körper Isoxazolabkömmlinge bilden.



Die Umlagerung wäre so vor sich gegangen, dass sich der Hydroxylwasserstoff an die β-Methingruppe ange-

lagert und die nun freigewordene Valenz des α-Kohlenstoffs mit dem Affinitätsrest des Sauerstoffs unter Ringbildung verbunden hätte.

Diese Erklärung erscheint um so wahrscheinlicher als Rupe durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das Keton

$$C_6H_5-CHCl-CH_2-CO-C_6H_5$$

statt des zu erwartenden Oxims

$$C_6H_5-CHCl-CH_2-\underset{\underset{OHN}{\|}}{C}-C_6H_5$$

einen Körper erhielt, der ein Atom Salzsäure weniger besass und mit folgender Formel belegt wurde:

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{N}{\|}}{C}-C_6H_5$$

Die Beschreibung dieses Körpers könnte ziemlich gut auf den von uns aus Benzalacetophenon mittels salzsaurem Hydroxylamin erhaltenen vom F. P. 75° passen, der sich nicht umlagern lässt. Man hätte erwarten können, dass sich diese Constitutionsfrage durch die Reduktion entscheiden liesse. Es könnte die Reduktion wahrer Dypnonoxime nach folgenden Gleichungen verlaufen:

I.

$$CH_3-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-C_6H_5 \quad + H_2 =$$

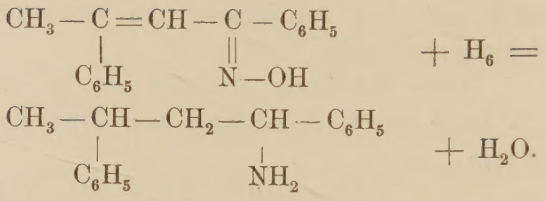
$$CH_3-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-C_6H_5$$

II.

$$CH_3-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-C_6H_5 \quad + 2H_2 =$$

$$CH_3-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-C_6H_5 \quad + H_2O$$

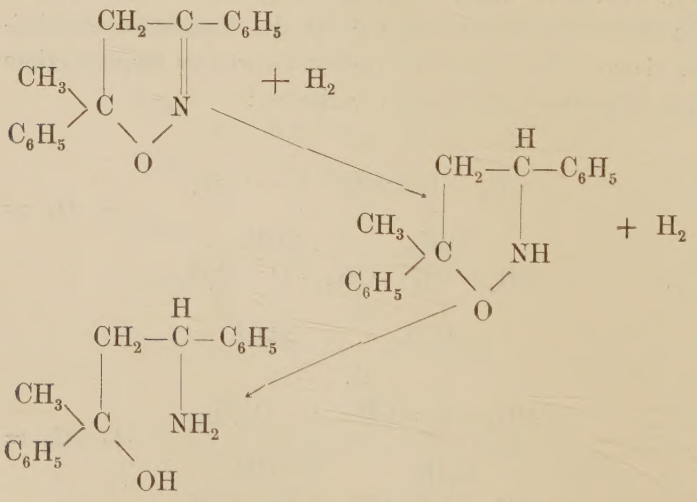
III.



Im Falle I. würde durch Anlagerung von 2 H die doppelte Bindung zwischen dem α- und β-Kohlenstoffatom der substituierten Äthylengruppe gelöst.

Im Falle II. würde durch Anlagerung von 4 H die doppelte Bindung zwischen dem Stickstoff nnd Kohlenstoff gelöst unter gleichzeitigem Austritt von H_2O.

Im Falle III. würden durch Einwirkung von 6 H beide benachbarte Doppelbindungen gelöst und unter Austritt von H_2O ein Amin gebildet werden. Hätten wir aber an Stelle eines Oxims bei den nicht umlagerungsfähigen Körpern ein substituiertes Isoxazol vor uns, so würde die Reduktion z. B. folgendermassen verlaufen:

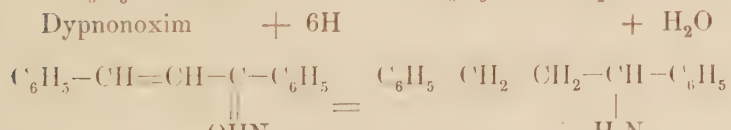


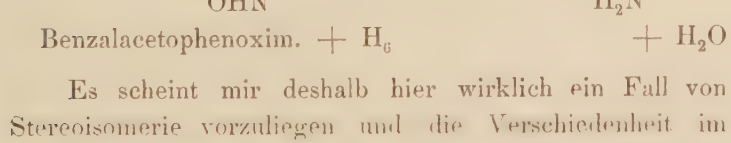
Das Isoxazolin, dessen γ-Methingruppe durch einen Phenylrest substituiert ist, würde durch die Reduktion unter

Aufhebung der doppelten Bindung zwischen dem Stickstoff und γ-Kohlenstoff zu einem Isoxazolidin verwandelt. Dies Letztere könnte sich bei weiterer Reduktion unter Ringspaltung in eine Oxyalkyldiphenylbase verwandeln.

Henrich und Wirth reduzierten bereits die Reaktionsprodukte von Hydroxylamin auf Dypnon und stellten dabei fest, dass das umlagerungsfähige mit Natrium und Alkohol leicht zu reduzieren ist, während das nicht umlagerungsfähige von Wirth nicht reduziert werden konnte. Indem ich die Reduktion variierte, gelang es mir, auch das nicht umlagerungsfähige Produkt aus Dypnon und Hydroxylamin zu reduzieren und zwar zunächst mittelst Natriumamalgam in essigsaurer absolut alkoholischer Lösung. Später wurde derselbe Körper auch mittels Natriumalkoholat bei Wasserbadtemperatur erhalten.

Es stellte sich heraus, dass die Reduktionsprodukte dieser vermeintlichen Isoxazole genau die gleiche Zusammensetzung haben wie die Reduktionsprodukte der umlagerungsfähigen Oxime. Somit ergab die Untersuchung folgenden Verlauf der Reduktion:





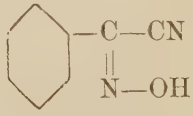
Es scheint mir deshalb hier wirklich ein Fall von Stereoisomerie vorzuliegen und die Verschiedenheit im Sinne der Isoxazolinformel ausgeschlossen zu sein.

Nun beobachtete ich weiter, dass das umlagerbare Dypnonoxim in absolut ätherischer Lösung mit trockener gasförmiger Salzsäure behandelt ein Chlorhydrat liefert,

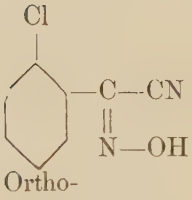
während ein solches aus dem umlagerungsunfähigen nicht darzustellen war.

Dieselbe Erscheinung zeigte sich bei den zwei Oximen des Benzalacetophenons; im Gegensatz zum nichtumlagerungsfähigen bildete das umlagerungsfähige Oxim ein Chlorhydrat.

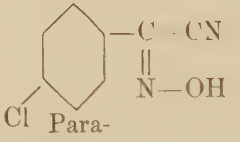
Es drängt sich hierbei der Gedanke auf, dass die Umlagerungsfähigkeit abhängt von der Fähigkeit, Salze zu bilden, dass also nur die Oxime sich umlagern lassen, in denen der Stickstoff noch basische Eigenschaften besitzt. Infolgedessen suchte ich die Fälle in der Litteratur zusammen, in denen die Beckmann'sche Umlagerung bisher versagte und fand, dass dies bei folgenden Oximen der Fall war:



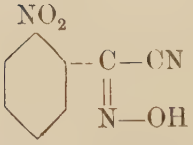
Benzo-cyan-aldoxim.



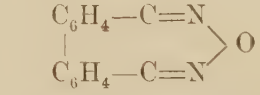
Ortho-Chlorbenzocyanaldoxim



Para-Chlorbenzocyanaldoxim



O.-Nitrobenzocyanaldoxim.



Phenanthrenchinondioxim

In der Tat zeigte sich, dass auch keines dieser Oxime ein Chlorhydrat zu bilden vermag. Wie bereits an einem Beispiel erläutert, verläuft die Beckmann'sche Umlagerung mittels Phosphorpentachlorid so, dass zunächst die

Hydroxylgruppe an dem Stickstoff durch Chlor ersetzt wird, dieses Chlorid sich weiter umlagert und so die für die Beckmann'sche Umlagerung charakteristische Atomverschiebung bewirkt. Wir beobachteten nun bei unseren Umlagerungen nach Beckmann stets folgenden Verlauf.

Auf Zusatz von wenig Phosphorpentachlorid zu der absolut ätherischen Lösung der Oxime schied sich stets zuerst ein weisser Körper ab, der erst auf Zusatz der genügenden Menge Phosphorpentachlorid in das gelbe Umlagerungsprodukt überging. Der weisse Körper, der sich zuerst ausscheidet, erwies sich nun identisch mit dem Chlorhydrat, das man erhält, wenn die absolut ätherische Lösung der Oxime mit gasförmiger Salzsäure behandelt wird. Auch dies beweist, dass, bevor die Umlagerung eintreten kann, zunächst das betreffende Chlorhydrat gebildet werden muss.

Als wir die Versuchsbedingungen so abänderten, dass wir nicht das ursprüngliche Oxim, sondern dessen mittels gasförmiger Salzsäure hergestelltes Chlorhydrat mit Phosphorpentachlorid in Berührung brachten, bildete sich das gelbe Umlagerungsprodukt sofort.

Was bei den umlagerbaren Oximen des Dypnons und Benzalacetophenons beobachtet wurde, bestätigte sich bei anderen umlagerbaren Oximen. Auch hier schied sich beim Zusatz von PCl_5 zuerst das farblose Chlorhydrat und dann erst das gelbe, umgelagerte Chlorid ab. Letzteres entstand aber sofort, wenn das Pentachlorid zur salzsaueren Lösung des Oxims kam.

Daraus folgt, dass die Beckmann'sche Umlagerung der Oxime mit der Salzbildung dieser Oxime eng verknüpft ist (und zwar so, dass nur dann Umlagerung stattfindet, wenn das Oxim ein Salz bilden kann). Im Lichte dieser Erkenntnis verstehen wir nunmehr eine ganze Anzahl von Beobachtungen, für die man früher keinen kausalen Grund kannte. Versuche, Benzophenonoxim mit

Essigsäureanhydrid umzulagern, ergaben kein günstiges Resultat. Es entstanden nur geringe Mengen des Umlagerungsproduktes (vergl. Ber. **20** 2583). Besser verlief die Umlagerung des gleichen Oxims mit Essigsäure unter gleichen Reaktionsbedingungen. In anderen Fällen versagte aber Essigsäure als Umlagerungsmittel (S. Ber. **20** 2584). Dagegen bewährte sich eine Mischung von 1 Th. Essigsäureanhydrid und 5 Th. Eisessig, die mit Salzsäure gesättigt war, so gut, dass sie als „Beckmann'sche Mischung" zu Umlagerungszwecken häufig benutzt wurde. Früher gab man die Erklärung, dass eben die Salzsäure umlagernd wirke. Nach obiger Untersuchung aber wissen wir, dass die an sich nicht sehr stark basischen Oxime zur Umlagerung Salz bilden müssen und zu dem Zwecke einer starken Säure bedürfen. So tritt an die Stelle empirischer Beobachtungen eine kausale Begründung.

Diese Beobachtungen stehen somit in Einklang mit der oben geäusserten Ansicht über die Umlagerung der Oxime.

Nun versuchte ich noch in folgender Weise Auskunft über den Verlauf der Umlagerung zu erlangen.

Wenn wirklich der Umlagerung eine Salzbildung vorhergehen muss, dann fragt es sich, wie kann die Salzsäure auf die Oxime wirken. Stammt das Chlor des gelben Chlorids von der Salzsäure oder von dem Phosphorpentachlorid?

Um dies zu entscheiden, stellte ich mir erstens das chlorwasserstoffsaure Salz des Oxims dar und lagerte das erhaltene Chlorid mit Phosphorpentabromid um; nun musste das gelbe Umlagerungsprodukt entweder Chlor oder Brom enthalten, jenachdem das Halogen entweder von dem Chlorwasserstoff oder von dem Phosphorpentabromid stammte.

Zweitens stellte ich das bromwasserstoffsaure Salz des Oxims dar und behandelte dies mit Phosphorpentachlorid und je nach dem Halogen, welches in dem gelben Halogenid sich vorfand, musste sich auf diesem zweiten Wege das Resultat des ersten bestätigen.

Nach der Ausführung dieser Versuche lies sich in den erhaltenen gelben Umlagerungsprodukten weder Chlor noch Brom allein nachweisen, sondern beide Halogene wurden nebeneinander gefunden. Später fortgesetzte Versuche sollen über diesen Punkt nähere Auskunft verschaffen.

Wie schon oben bemerkt, ergaben die salzsauren Basen, die durch Reduktion der beiden isomeren Dypnonoxime erhalten wurden, bei der quantitativen Analyse völlig übereinstimmende Resultate, sodass man wohl berechtigt ist, beide Körper als identisch nach folgender Formel anzusehen:

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH_2-CH-C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad C_6H_5 \quad\quad NH_2 . HCl. \end{array}$$

Da aber, wie aus der Tabelle im experimentellen Teil ersichtlich ist, die beiden Chlorhydrate in einzelnen Reaktionen von einander abweichen, also völlige Identität nicht nachgewiesen werden konnte, werden sie noch einer näheren Untersuchung unterzogen. Wie aus obiger Formel ersichtlich ist, besitzt dies Chlorhydrat zwei assymetrische, unter einander ungleichwertige Kohlenstoffatome, welche Eigenschaft eine Verschiedenheit, durch optische Aktivität bedingt, erklären würde.

Die Chlorhydrate der zwei isomeren reduzierten Dypnonoxime wurden desshalb im Polarisationsapparat geprüft und als eine Drehung nicht nachzuweisen war, wurde eine Spaltung nach der 2ten Pasteur'schen Methode mittels d-Weinsäure versucht.

Die freien Basen wurden mittels d-Weinsäure in die weinsauren Salze übergeführt und verschiedene Male um-

krystallisiert. Nach der Zerlegung der auskrystallisierten weinsauren Salze mittels Natronlauge und Überführung der freigewordenen Base in das Chlorhydrat wurde wieder geprüft, aber auch jetzt konnte keine Aktivität nachgewiesen werden. Dieselben Verhältnisse wurden bei den Reduktionsprodukten der zwei isomeren Oxime des Benzalacetophenons festgestellt und sollen später fortgesetzte Untersuchungen nähere Aufklärung erbringen.

Experimenteller Teil.

Dypnonoxim F. P. 78°.

Zur Darstellung des Dypnonoxims nach Delacre wurde nicht nach der vom Autor gegebenen Vorschrift gearbeitet, sondern die Methode von Auwers mit überschüssigem Ätzkali unserem Keton angepasst.

22,0 Dypnon (S. P. 248—249° 25 mm Druck) wurden in 22,0 Alkohol absolutus gelöst und mit den Lösungen von 7,2 salzsaurem Hydroxylamin und 22,0 Kalium causticum, ebenfalls je in der nötigen Menge absolutem Alkohol, versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss erwärmt. Nun wird der Alkohol abdestilliert und der teilweise feste Rückstand mit Wasser geschüttelt. Die wässerige milchig trübe Flüssigkeit wird nun ausgeäthert, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende gelbe Öl aus verdünntem Alkohol verschiedene Male auskrystallisiert.

Das so erhaltene Oxim hatte die Form weisser Nädelchen vom F. P. 78°.

Ausbeute 35—38%.

Reduktion des Dypnonoxims F. P. 78°.

Da Versuche von Wirth mit Natrium und Natriumamalgam in alkoholischer Lösung kein Resultat ergeben sollten, so versuchte ich, Natriumamalgam in essigsaurer Flüssigkeit zu verwenden und hatte damit nach beifolgender Vorschrift Erfolg:

5,0 g Oxim wurden in 150,0 g absolutem Alkohol gelöst und mit 30 ccm Eisessig versetzt, hierauf unter

Erwärmen auf dem Wasserbade 400,0 $2^1/_2{}^0/_0$ Natriumamalgam in kleinen Mengen eingetragen. Nach weiterem einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade unter Rückfluss, giesst man die Flüssigkeit vom Quecksilber ab und versetzt mit 50 ccm conc. Salzsäure. Nachdem der Alkohol abdestilliert ist, wird der Rückstand mit Wasser geschüttelt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde getrocknet, der Äther abdestilliert und das erhaltene ölige Produkt aus verdünntem Alkohol zur Krystallisation gebracht. — Es fielen weisse Nädelchen vom F. P. 78° aus. Es lag also unverändertes Oxim vor.

Die abgelassene sauere wässerige Flüssigkeit wird nun stark alkalisch gemacht, ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen verdampft. Das zurückbleibende gelbe Öl wird mit der gleichen Menge conc. Salzsäure versetzt und kurze Zeit auf dem Dampfbade erwärmt. Die gebildete weisse Krystallmasse wird nach dem Erkalten abgesaugt und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Das so erhaltene Chlorhydrat bildet weisse Nädelchen und zeigt den F. P. 226°.

Da die Ausbeute bei dieser Art der Reduktion sehr schlecht war und die Darstellung zeitraubend, versuchte auch ich, noch einmal mit metallischem Natrium zu reduzieren und es gelang mir in der Tat nach beifolgender Vorschrift. Demnach sind die Bemerkungen von Wirth [1]) unzutreffend.

10,0 Oxim in 250,0 absol. Alkohol gelöst werden auf dem Dampfbade unter Rückfluss erwärmt und nach und nach mit 25,0 Natrium in Stücken versetzt. Man erwärmt noch eine Stunde und gibt nun conc. Salzsäure hinzu bis zur stark sauren Reaktion. Nachdem der Alkohol abdestilliert ist, erwärmt man den Rückstand mit Wasser bis zur Lösung, und äthert nach dem Erkalten aus, um un-

1) Dissertation 2. März 1903 pag. 32.

verändertes Oxim zu entfernen. Die abgelassene wässerige Flüssigkeit wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, um die Base in Freiheit zu setzen, und dann mit Äther ausgezogen. Die getrocknete ätherische Lösung wird abdestilliert und das restierende Öl mit conc. Salzsäure, wie oben angegeben, in das Chlorhydrat verwandelt. F. P. 226°. Die Ausbeute betrug hier 72%.

Analyse:

0,1326 Substanz gaben 6,5 ccm N [18° und 735 mm]
0,1443 „ „ 7,2 „ „ [18° „ 727 „]
0,0977 „ „ 4,6 „ „ [19° „ 750 „]
0,1644 „ „ 0,1062 H_2O und 0,4425 CO_2
0,2543 „ „ nach Carius 0,1368 AgCl

Berechnet auf Formel $C_{16}H_{19}NHCl$

Berechnet	Gefunden		
N 5,35	5,47	5,5	5,34
H 7,64		7,18	
C 73,42		73,4	
Cl 13,57		13,08	

Die Reaktion dürfte also nach folgender Gleichung verlaufen sein:

$$6C_2H_5OH + 6Na = 6C_2H_5ONa + 6H$$

$$CH_3-C(C_6H_5)=CH-O(C_6H_5)=NOH + 6H =$$

$$CH_3-CH(C_6H_5)-CH_2-CH(C_6H_5)-NH_2 + H_2O.$$

Versuche zur Darstellung weiterer Salze wurden gemacht mit Schwefelsäure, Chromsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Pikrinsäure, Platinchlorwasserstoffsäure und Goldchlorid. Die schwefelsauren und chromsauren Salze konnten in gut krystallisiertem Zustande nicht erhalten werden.

Oxalsaures Salz der Base.

2,2 der freien Base wurden mit 1,0 Oxalsäure in konzentriert wässeriger Lösung auf dem Wasserbad erwärmt, der nach dem Erkalten erhaltene Krystallbrei abgesaugt und aus Wasser verschiedene Male umkrystallisiert. Das Oxalat, weisse feine Nadeln zeigte den F. P. 136°.

Dieses Salz wurde auch in sehr reinem Zustande erhalten durch Auflösen der freien Base in Äther und Versetzen mit einer ätherischen Lösung wasserfreier Oxalsäure.

Analyse:

Berechnet	Gefunden
N 4,44	4,33

Berechnet auf Formel $C_{18}H_{21}NOH$

$$CH_3-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-\begin{matrix} C_6H_5 \\ COOH \\ | \\ COOH. \end{matrix}$$

Pikrat der Base.

2,0 Chlorhydrat in 10 ccm Wasser gelöst wird mit einer kaltgesättigten Lösung von Pikrinsäure versetzt und auf dem Wasserbad eine viertel Stunde erwärmt. Das beim Erkalten auskrystallisierende Salz wird abgesaugt und aus Alkohol verschiedene Male umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom F. P. 187°.

Analyse:

Berechnet	Gefunden
N = 12,33	12,78

es lagert sich demnach die Pikrinsäure direkt an die Base an.

$$CH_3-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2[C_6H_2(NO_2)_3OH]}{\underset{|}{CH}}-C_6H_5$$

Platinat der Base.

Zur Darstellung des platinsauren Salzes werden 2,0 Chlorhydrat in 10 ccm Wasser gelöst mit 3 Tropfen Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Der entstehende gelbe Niederschlag löst sich beim Erwärmen auf und fällt beim Abkühlen in gelben Nadeln aus. Aus verdünnter Salzsäure krystallisiert zeigten sie den F. P. 195°.

Analyse:

Berechnet auf Formel $C_{32}H_{38}N_2PtCl_6$

0,1077 Substanz gaben beim Glühen im Platintiegel 0,0243 Platin.

Berechnet	Gefunden
Pt 22,65	22,57

Es hat sich hier ein normales Doppelsalz gebildet

$$\left[\begin{array}{l} CH_3-CH-CH_2-CH-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \quad C_6H_5 \qquad\quad NH_2.HCl \end{array}\right]_2 PtCl_4.$$

Goldsalz der Base.

Dieses wurde nach obiger Vorschrift erhalten, war jedoch sehr unbeständig und konnte nicht analysiert werden.

Weinsaures Salz der Base.

4,0 Chlorhydrat wurden mit 4,0 Weinsäure in 10%iger wässeriger Lösung versetzt und eine viertel Stunde auf dem Dampfbade erwärmt. Beim Erkalten krystallisierten weisse Nädelchen aus, die nach mehrmaligen Umkrystallisieren den F. P. 226° zeigten, also den des unveränderten Chlorhydrats. Da sich bei der Beilsteinschen Probe auch die Anwesenheit von Chlor zu erkennen gab, war erwiesen, dass sich auf diese Weise kein weinsaures Salz gebildet und die Salzsäure von der Weinsäure nicht verdrängt worden war.

Nun erwärmte ich die freie Base mit einer 5%igen Weinsäurelösung und krystallisierte den beim Erkalten er-

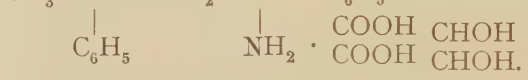
haltenen Krystallbrei verschiedene Male aus Wasser um. Die erhaltenen weissen Nadeln, in Büschelform ausgefallen, zeigten den Schmelzpunkt 234°.

Analyse:

Berechnet auf Formel $C_{20}H_{25}NO_6$.

0,1365 Substanz gaben 0,0802 H_2O und 0,3199 CO_2

Berechnet	Gefunden
H 6,66	6,6
C 64,00	63,91



Spaltungsprodukte der Base mittelst d-Weinsäure.

Das nach obiger Vorschrift mittels d-Weinsäure erhaltene weinsaure Salz wurde nun mittels Natronlauge zerlegt und die ausgeätherte Base nach Abdestillierung des Äthers mit conc. Salzsäure in das Chlorhydrat verwandelt und verschiedene Male umkrystallisiert. Die 8%ige wässerige Lösung bei 20° im Polarisationsapparat untersucht ergab keine Drehung.

Nun wurde die Mutterlauge des weinsauren Salzes zur Krystallisation gebracht, aber auch sie ergab nach der Zersetzung und Rückverwandlung in das Chlorhydrat keine Drehung.

Um zu sehen, ob die Drehung vielleicht zu schwach wäre, um erkannt zu werden, suchte ich sie mittels Borsäure zu steigern und verwandelte die freie Base mit conc. Borsäurelösung in das Borat, aber auch hiermit war der Versuch erfolglos.

Versuch der Beckmann'schen Umlagerung des Dypnonoxims.

Schon Wirth versuchte eine Umlagerung des Oxims F. P. 78° zu erreichen, aber ohne positiven Erfolg.

Ich arbeitete bei meinen Versuchen nach seiner Vorschrift:

0,5 Oxim wurden in 5 ccm absolutem Äther gelöst und bei Wasserkühlung nach und nach 1,5 Phosphorpentachlorid eingetragen, es trat Gelbfärbung ein, aber ohne Wärmeentwicklung. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde die abgekühlte Lösung mit Eiswasser geschüttelt und ausgeäthert. Beim Abdestillieren des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, das aus Alkohol krystallisiert den F. P. 78° zeigte, also unverändertes Oxim war. Derselbe Versuch wurde auch bei Wasserbadtemperatur durchgeführt, versagte jedoch hier ebenfalls.

Versuch der Umlagerung mit Benzolsulfochlorid in Pyridinlösung.

A. Werner und A. Piquet[1]) haben nun vor einiger Zeit mit Erfolg verschiedene Oxime in absoluter Pyridinlösung mit Benzolsulfochlorid umgelagert und deshalb versuchte ich, dasselbe mit dem Dypnonoxim F. P. 78° durchzuführen. Im Sinne der Werner'schen Vorschrift löste ich 0,5 Oxim in 2,0 absolut trockenem Pyridin und liess unter Umschütteln tropfenweise 0,5 Benzolsulfochlorid zufliessen, worauf noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Nach dem Abkühlen wurde unter Umrühren in verdünnte Schwefelsäure gegossen, um das Pyridin in Lösung zu bringen. Das abgeschiedene braune Öl wurde nun ausgeäthert, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Die erhaltenen weissen Nadeln zeigten den F. P. 78° und war also auch hiemit keine Umlagerung zu erzielen.

Dypnonoxim F. P. 132°.

11,0 salzsaures Hydroxylamin wurden in 600,0 absolutem Alkohol gelöst, 20,0 Dypnon und 0,5 Salzsäure hin-

1) Beriehte 37. 4.

zugefügt; nachdem 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt worden war, wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser geschüttelt und ausgeäthert. Nach Abdestillierung des Äthers wurde der Rückstand aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Die erhaltenen weissen Krystalle zeigten den F. P. 132°.

Ausbeute 60%.

Reduktion des Dypnonoxims F. P. 132°.

10,0 Oxim werden in 250,0 absolutem Alkohol gelöst und allmählich unter Erwärmen auf dem Dampfbade 25,0 Natrium in Stücken eingetragen. Nach weiterer einstündiger Erwärmung unter Rückfluss wird mit conc. Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das etwa unveränderte Oxim durch Ausäthern entfernt und die abgelassene wässerige Flüssigkeit zur Abscheidung der Base mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Die mit Äther ausgezogene Base wird nach dem Abdampfen des ersteren mit conc. Salzsäure versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die ausgeschiedene weisse voluminöse Krystallmasse wird abgesaugt und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Das so erhaltene Chlorhydrat stellte weisse Nädelchen dar vom F. P. 228°.

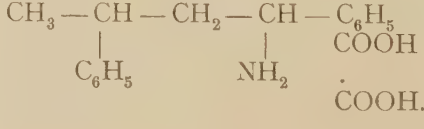
Ausbeute 76—78%.

Analyse:

Berechnet auf Formel $C_{16}H_{19}NHCl$

0,1986 Substanz gaben 9,2 ccm N [20° und 725 mm]
0,1479 „ „ 0,1066 H_2O und 0,3971 CO_2

	Berechnet	Gefunden
N	4,44	4,63



Weinsaures Salz der Base.

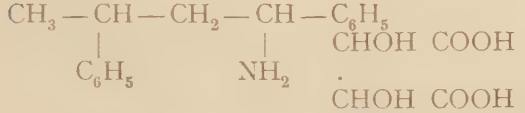
Entsprechend der früheren Vorschrift wurde das Tartrat aus der Base mit conc. wässeriger Weinsäurelösung in weissen Nadeln vom F. P. 234° erhalten.

Analyse:

Berechnet auf Formel $C_{20}H_{25}NO_6$

0,1412 Substanz gaben 0,0882 H_2O und 0,3302 CO_2

Berechnet	Gefunden
C 64,00	63,77
H 6,66	6,95

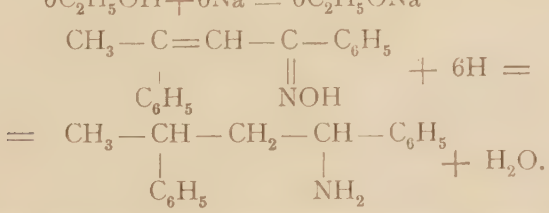


Platinat der Base.

Aus dem Chlorhydrat durch Versetzen mit Platinchlorwasserstoffsäure hergestellt und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 195—196°.

Berechnet	Gefunden
N 5,35	5,16
H 7,64	8,00
C 73,42	73,23.

Es sind also nicht, wie Wirth angibt, vier Wasserstoffatome angetreten, sondern sechs und beide Doppelbindungen aufgehoben worden.



Die von mir aus obiger Base hergestellten Salze bestätigen ebenfalls diesen Verlauf der Reduktion.

Oxalat der Base.

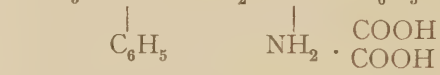
Dieses wurde aus der freien Base mit conc. wässeriger Oxalsäurelösung nach der schon früher angegebenen Vorschrift hergestellt.

Analyse:

Berechnet auf Formel $C_{18}H_{21}NO_4$.

0,1601 Substanz gaben 6,7 ccm N [20° und 736 mm]

Berechnet	Gefunden
N 4,44	4,63



Weinsaures Salz der Base.

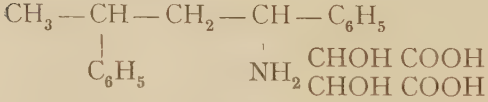
Entsprechend der früheren Vorschrift durch Erwärmen der freien Base mit conc. wässeriger Weinsäurelösung hergestellt. Weisse Nadeln vom F. P. 234°.

Analyse:

0,1412 Substanz gaben 0,0882 H_2O und 0,3302 CO_2

Berechnet auf Formel $C_{20}H_{25}NO_6$

Berechnet	Gefunden
C 64	63,77
H 6,66	6,95.



Platinat der Base.

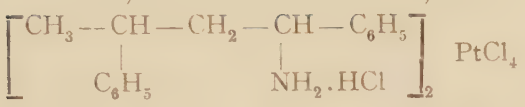
Aus der Lösung des Chlorhydrates durch Versetzen mit Platinchlorwasserstoffsäure hergestellt. Gelbe Nadeln vom F. P. 195—196°.

Analyse:

0,1407 Subst. gaben beim Glühen im Platintiegel 0,0317 Pt.

Berechnet auf Formel $C_{32}H_{38}N_2PtCl_6$

Berechnet	Gefunden
Pt 22,65	22,53



Prüfung der Base auf optische Aktivität.

Das erhaltene Chlorhydrat des reduzierten Oxims vom F. P. 132 wurde in 8% iger wässeriger Lösung bei 20° im Polarisationsapparat untersucht, zeigte aber keine Drehung. Nun versuchte ich auch hier eine Spaltung mit d-Weinsäure zu erzielen und stellte deshalb aus der Base das weinsaure Salz dar, welches dann wieder mit Natronlauge zersetzt wurde; aber weder die 10%ige ätherische Lösung der Base noch die 8%ige wässerige Lösung des Chlorhydrates dieser Base zeigten bei 20° geprüft eine Drehung.

Umlagerung des Dypnonoxims vom S. P. 132 nach Beckmann.

Schon Wirth hat die Umlagerung dieses Oxims mit Phosphorpentachlorid versucht und ein sekundäres Amin vom F. P. 121° erhalten. Um zu diesem Anilid zu gelangen, versuchte auch ich die Umlagerung und arbeitete im wesentlichen nach den Wirt'schen Angaben:

2,5 Dypnonoxim wurden in 25 g absolutem Äther gelöst und unter Eiskühlung langsam mit Phosphorpentachlorid versetzt. Hierbei bemerkte ich, dass zunächst ein weisser in Äther unlöslicher Niederschlag ausfiel, der erst bei Zusatz von mehr Phosphorpentachlorid in einen eigelben in Äther löslichen Körper überging. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser geschüttelt; die abgehobene ätherische Lösung getrocknet und verdampft. Die zurückbleibenden Krystalle wurden aus verdünntem Alkohol krystallisiert und zeigten den F. P. 121°, waren also das von Wirth schon erhaltene Anilid.

Umlagerung des Dypnonoxims 132° mit Benzolsulfochlorid in Pyridinlösung.

3,0 Oxim werden in 12,0 absolutem trockenem Pyridin gelöst und mit 2,5 Benzolsulfochlorid unter Umschütteln tropfenweise versetzt. Hierauf wurde auf dem Wasserbade 1 Stunde erwärmt und 2 Stunden stehen gelassen, worauf die braune Flüssigkeit in verdünnte Schwefelsäure unter Umrühren eingegossen wird. Nach dem Abkühlen wird ausgeäthert, der Äther abdestilliert und der ölige Rückstand mit wenig Alkohol auf dem Dampfbade gelöst. Beim Erkalten fallen gelblichweisse Krystalle aus, die nun in Alkohol schwer löslich sind und deshalb auf dem Dampfbade mit Alkohol und Äther (1+3) unter Rückfluss zur Lösung gebracht werden. Man filtriert in ein Becherglas und lässt stehen, beim Verdunsten des Äthers fallen gelblich weisse Nadeln vom F. P. 171 aus. Der erhaltene Körper ist in Alkohol, Gasolin, Ligroin schwer löslich, in Äther, Benzol, Chloroform leicht löslich, verhält sich gegen Säuren und Alkalien vollständig neutral und wird durch conc. Schwefelsäure beim Erwärmen gespalten.

Analyse:

0,1115 Substanz gaben 6,7 N [bei 23° u. 737 mm]
0,1625 „ „ 0,0896 H_2O und 0,52 CO_2
0,1169 „ „ 0,0674 „ „ 0,3728 CO_2.

N = 6,56
H = 6,18 (6,46)
C = 87,2 (86,97)

Auf Grund obiger Analysen konnte die Zusammensetzung des Körpers nicht ermittelt werden.

Vergleichende Versuche mit den Basen aus den reduzierten isomeren Dypnonoximen.

Beide Basen bilden auf Zugabe der gleichen Volumina conc. Salzsäure sofort weisse Salze, die beide nadelförmig krystallisieren.

Chlorhydrate der reduzierten Dypnonoxime:

Syn-Dypnonoxim	Anti-Dypnonoxim
je 0,2 in 4 ccm Wasser gelöst	
leicht löslich	leicht löslich
je 0,2 in 4 ccm Salzsäure (1 + 10) gelöst	
leicht löslich	schwerer löslich
je 0,2 in 10 ccm Wasser gelöst und je 2 ccm versetzt mit:	
a) Platinchloridlösung (5 Tropf.)	
weisslich gelber Niederschlag, beim Erwärmen löslich und beim Erkalten in gelben Nadeln krystallisierend.	gleichfalls.
b) Goldchloridlösung (3 Tropf. + 2 Tropf. HCl)	
rein gelber Niederschlag löslich beim Erwärmen, beim Erkalten in gelben Nadeln krystallisierend.	mehr orangegelber Niederschlag, löslich beim Erwärmen, beim Erkalten in gelben Nadeln krystallisierend.
c) Pikrinsäurelösung (5 Tropf.)	
rein gelber Niederschlag, beim Erwärmen löslich, krystallisiert in gelben Nadeln.	ebenfalls gelber Niederschlag, etwas schwerer krystallisierend.
d) in Quecksilberchloridlösung (5 Tropf.)	
weisser Niederschlag, beim Erwärmen löslich, beim Erkalten in weissen Nadeln krystallisierend.	ebenfalls.
e) Natriumnitritlösung und Salzsäure.	
weisse ölige Trübung.	ebenfalls.
f) Eisenchloridlösung	
keine Reaktion.	keine Reaktion.

Benzalacetophenon.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde nach der in der Litteratur [1]) angegebenen Vorschrift gearbeitet:

21 g Benzaldehyd und 24 g Acetophenon wurden in 200 g absolutem Alkohol gelöst und mit Eismischung auf 0° gebracht; hiezu wurden 20 g auf 0° abgekühlte 10%ige Natronlauge langsam hinzugegeben und die Flüssigkeit bei 0° zwei Tage sich selbst überlassen.

Die anfangs hellgelbe klare Lösung wurde allmählich trübe, dunkelgelb gefärbt und liess grosse hellgelbe Krystalle auswachsen, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den F. P. 57—58 zeigten.

Ausbeute 54—55%.

Benzalacetophenonoxim F. P. 75°.

Aus dem erhaltenen Keton konnten in analoger Weise wie beim Dypnon nach folgender Vorschrift isomere Oxime erhalten werden:

20 g Benzalacetophenon in 50 g absolutem Alkohol gelöst werden mit 12 g salzsaurem Hydroxylamin und 30 g Ätzkali, ebenfalls je in der nötigen Menge alsolutem Alkohol gelöst, versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt. Nach Abdestillierung des Alkohols wird der Rückstand mit Wasser geschüttelt und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers wird das zurückbleibende gelbe Öl aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Es wurden weisse Nadeln erhalten vom F. P. 75°.

Ausbeute 65%.

Reduktion des Benzalacetophenonoxims F. P. 75°.

10 g Oxim werden in 200 g absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad unter Rückfluss 15 g Natrium in Stücken nach und nach eingetragen. Nach weiterem

---

1) Ber. 29 1492.

einstündigen Erwärmen wird mit conc. Salzsäure bis zur starksauren Reaktion versetzt und dann der Alkohol abdestilliert. Der mit Wasser erwärmte Rückstand wird nach dem Abkühlen ausgeäthert, um unreduziertes Oxim zu entfernen und die abgelassene wässerige Lösung mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Die so in Freiheit gesetzte Base wird mit Äther ausgezogen, dieser abdestilliert und der ölige Rückstand mit der gleichen Menge conc. Salzsäure versetzt, kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Die ausgeschiedene weisse Krystallmasse wird abgesaugt und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Das erhaltene Chlorhydrat stellt weisse Nadeln dar vom F. P. 195°.

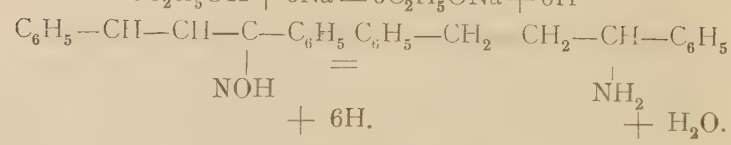
Ausbeute 73—74%.

Analyse:

0,1605 Substanz gaben 8,3 N [20° und 743 mm]
0,185 „ „ 9,3 „ [18° „ 744 „]
0,183 Subst. gaben 0,1281 Wasser und 0,4873 Kohlensäure
0,1831 „ „ 0,1216 „ „ 0,4861 „
0,1838 „ „ 0,1192 „ „ 0,4906 „
0,2638 gaben nach Carius 0,1523 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
N	5,65	5,57; 5,67
H	7,27	7,85; 7,44; 7,25
C	72,72	72,6; 72,4; 72,79
Cl	14,34	14,29.

Die Reduktion ist also in der Art verlaufen, dass die Hydroxylgruppe des Oxims mit einem Wasserstoff als Wasser ausgetreten und dafür zwei Wasserstoffatome an den Stickstoff sich angelagert haben, ausserdem wurden die doppelten Bindungen aufgehoben und die Affinitätsreste durch Wasserstoff gesättigt.



Pikrat der Base.

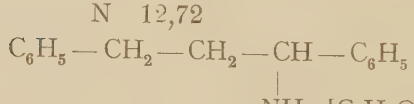
1,0 Chlorhydrat wird in Wasser gelöst und mit einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Der ausgefallene gelbe Niederschlag wird durch Zusatz von Alkohol unter Erwärmen gelöst. Beim Erkalten fallen gelbe Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den F. P. 155° zeigten.

Analyse:

Berechnet auf Formel $C_{21}H_{20}N_4O_7$

0,1643 Substanz gaben 18,7 ccm N [19° und 743 mm]

Berechnet	Gefunden
N 12,72	12,78



Platinat der Base.

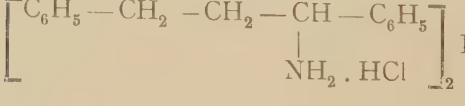
1,0 Chlorhydrat wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Der erhaltene gelbe Niederschlag wird aus salzsäurehaltigem Wasser mehreremale umkrystallisiert. Die erhaltenen gelblichweissen Nadeln zeigten den F. P. 179°.

Analyse:

$C_{30}H_{36}N_2PtCl_6$

0,1562 Substanz gaben beim Glühen im Platintiegel 0,0372 Platin.

Berechnet	Gefunden
Pt 23,43	23,81.



Weinsaures Salz des Amins vom Oxim 75°.

Die freie Base wird mit der konzentrierten wässerigen Lösung der d-Weinsäure kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer festen weissen Krystallmasse, die abgesaugt wird. Aus Wasser verschiedene Male umkrystallisiert, werden weisse Nadeln vom F. P. 168° erhalten.

Analyse:

Berechnet auf $C_{19}H_{23}NO_6$

0,147 Substanz gaben 0,0843 H_2O und 0,3398 CO_2

	Berechnet	Gefunden
H	6,37	6,42
C	63,15	63,04

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-\underset{\underset{NH}{|}}{CH}-C_6H_5$$

HOOC HOHC
HOOC HOHC.

Prüfung auf Aktivität.

Um zu sehen, ob die benützte d-Weinsäure spaltend auf die Base gewirkt, wurde das weinsaure Salz mit Natronlauge zerlegt. Die ausgeätherte Base wurde getrocknet, und die 10%ige ätherische Lösung der Base polarisiert: es konnte keine Drehung konstatiert werden. Auch das aus der Base dargestellte Borat in 8%iger wässeriger Lösung untersucht, zeigte sich inaktiv.

Umlagerung des Oxims 75° nach Beckmann.

2,0 Oxim wurden in 20,0 absoluten Äther gelöst und unter guter Kühlung mit ungefähr 3,0 Phosphorpentachlorid versetzt. Die anfangs farblose Lösung wurde gelb, aber ohne Wärmeentwicklung und ohne vorherige Abscheidung eines weissen Chlorids. Nachdem noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt worden war, wurde abgekühlt und mit Eiswasser geschüttelt, die Ätherlösung

getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Die erhaltenen weissen Krystallnadeln zeigten den F. P. 75° und waren also nicht umgelagertes Oxim.

Derselbe Versuch bei Wasserbadtemperatur durchgeführt, war ebenfalls erfolglos.

Versuch der Umlagerung mit Benzolsulfochlorid.

1,0 Oxim in 4,0 absolutem trockenen Pyridin gelöst werden mit 0,8 Benzolsulfochlorid unter Umschütteln tropfenweise versetzt. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Lösung in verdünnte Schwefelsäure gegossen, um das Pyridin zu binden und dann mit Äther ausgezogen. Die Ätherlösung wird getrocknet, dieser abgedampft und der Rückstand aus Alkohol krystallisiert.

Die weissen Nädelchen zeigten ebenfalls den F. P. 75°; es war also auch hier keine Umlagerung zu erzielen.

Benzalacetophenonoxim F. P. 114°.

Benzalacetophenon 20,0 werden mit 13,0 salzsaurem Hydroxylamin in 400,0 Alkohol gelöst und nach Zusasz von 3 Tropfen conc. Salzsäure 8 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt. Nach dieser Zeit wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser geschüttelt und mit Äther ausgezogen. Die Ätherlösung wird nach dem Trocknen mit Glaubersalz verdampft und das zurückbleibende Öl krystallisiert. Das so erhaltene Oxim krystallisiert in monoklinen Prismen und zeigt den F. P. 114°.

Ausbeute 46—47%.

Reduktion des Oxims F. P. 114°.

10 g Oxim werden in 250 g absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad unter Rückfluss 20 g Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Nach weiterem einstün-

digen Erwärmen wird die Lösung mit conc. Salzsäure angesäuert bis zur stark sauren Reaktion und hierauf der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser erwärmt, um das Chlorhydrat in Lösung zu bringen, worauf man abkühlt, und um unreduziertes Oxim zu entfernen, mit Äther auszieht. Die abgeschiedene wässerige Flüssigkeit wird zur Gewinnung der Base mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers wird die als gelbes Öl zurückbleibende Base mit derselben Menge konzentrierter Salzsäure unter Umrühren versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die ausgeschiedene voluminöse weisse Krystallmasse wird abgesaugt, und aus verdünnter Salzsäure mehreremale umkrystallisiert. Das in weissen Nadeln erhaltene Chlorhydrat zeigte den F. P. 197°.

Ausbeute 70%.

Analyse:

Berechnet auf Formel $C_{15}H_{10}NHCl$

0,1385 Substanz gaben 7 ccm N [19° und 749 mm].
0,1575 „ „ 0,1042 H_2O und 0,417 CO_2.
0,2376 „ „ 0,1612 „ „ 0,6319 CO_2.

Berechnet	Gefunden
N 5,65	5,75
H 7,27	7,32; 7,53
C 72,72	72,2; 72,53.

$$6C_2H_5OH + 6Na = 6C_2H_5ONa + 6H$$

$$C_6H_5-CH=CH-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-C_6H_5 + 6H =$$

$$= C_6H_5-CH_2-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-C_6H_5 + H_2O$$

Die Reduktion verlief hier also der beim Oxim F. P. 75° durchgeführten analog.

Pikrat der Base.

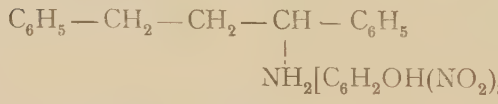
0,2 Chlorhydrat werden in wenig Wasser gelöst und mit einer kaltgesättigten Lösung von 0,3 Pikrinsäure versetzt. Beim Erwärmen löst sich der entstandene gelbe Niederschlag auf Zusatz von wenig Alkohol auf und krystallisiert beim Erkalten in Nadeln aus, die nach dem Auskrystallisieren aus verdünntem Alkohol den F. P. 155—156° zeigten.

Analyse:

Berechnet auf Formel $C_{21}H_{20}N_4O_7$

0,1645 Substanz gaben 18,3 N [19° und 749 mm]

Berechnet	Gefunden
N 12,72	12,59



Platinsalz der Base.

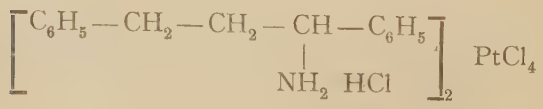
0,2 Chlorhydrat in 2,0 Wasser gelöst und mit 2 Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert wird mit 0,4 Platinchlorid in 1 ccm Wasser gelöst, versetzt. Der hellgelbe Niederschlag löst sich beim Erwärmen auf und fällt beim Erkalten in schönen Nädelchen aus, die den F. P. 180° zeigen.

Analyse:

Berechnet auf $C_{30}H_{36}N_2PtCl_6$

0,1691 Substanz gaben beim Glühen im Platintiegel 0,0398 Platin.

Berechnet	Gefunden
Pt 23,43	23,55



Weinsaures Salz.

Die freie Base wurde auch hier mit conc. wässeriger Weinsäurelösung versetzt und erwärmt. Die ausgeschiedene Krystallmasse abgesaugt, und öfters umkrystallisiert, ergab weisse Nadeln vom F. P. 168°.

Analyse:

Berechnet auf $C_{19}H_{23}NO_6$.

0,1627 Substanz gaben 0,0946 H_2O und 0,3749 CO_2

Berechnet	Gefunden
H 6,37	6,52
C 63,15	62,84

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-C_6H_5$$
$$CHOH\,COOH$$
$$CHOH\,COOH.$$

Die Prüfung dieser Base auf optische Activität wurde analog den andern Versuchen ausgeführt und ergab auch hier kein Resultat.

Verhalten des Chlorhydrats gegen Natriumnitrit und Salzsäure.

2,48 Chlorhydrat werden in 48,0 Wasser gelöst und mit 0,6 conc. Salzsäure versetzt. Zu dieser Lösung werden 0,75 Natriumnitrit in kleinen Mengen zugegeben. Nach einstündigem Stehen wird die weisslich trübe Flüssigkeit eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, dann abgekühlt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit entwässertem Glaubersalz getrocknete Ätherlösung wird verdampft und das zurückbleibende rotgelbe Öl im Vakuum fraktioniert.

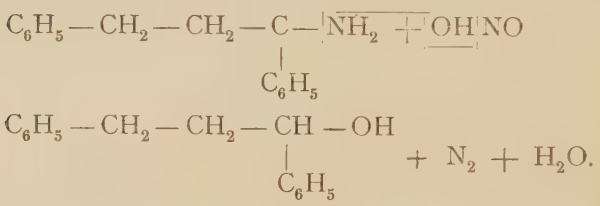
Das schon in der Vorlage fest gewordene Destillat wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und ergab weisse stark lichtbrechende Krystallblättchen vom F. P. 70—71°.

Analyse:

Berechnet auf $C_{15}H_{16}O$

0,1707 Substanz gaben 0,1080 H_2O und 0,5312 CO_2.

	Berechnet	Gefunden
H	7,54	7.09
C	84,9	84,8



Umlagerung des Oxims F. P. 114 nach Beckmann.

2,0 Oxim werden in 20,0 absolutem Äther gelöst und bei guter Kühlung 3,0 Phosphorpentachlorid in kleinen Mengen nach und nach eingetragen. Es scheidet sich zunächst ein weisser in Äther unlöslicher Niederschlag ab, der erst bei Zusatz von mehr Phosphorpentachlorid in das eigelbe und lösliche Umlagerungsprodukt übergeht. Ist genügend Phosphorpentachlorid zugesetzt, so lässt sich dies leicht erkennen, da ein Überschuss der hellgelben Partikelchen gegen das dunkelgelbe Reaktionsprodukt gut absticht. Nun erwärmt man, um die Reaktion zu Ende zu führen auf dem Wasserbad eine Stunde und schüttelt nach dem Abkühlen mit Eiswasser. Die ätherische Lösung wird abgelassen und getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Der in weissen Nadeln krystallisierende Körper zeigte den F. P. 145° und ergab die Tafel'sche Anilidreaktion. Eine Analyse stimmt auch auf das zu erwartende Anilid.

Umlagerung nach Werner u. Piguet.

1,0 Oxim werden in 4,0 absolutem Pyridin gelöst und nach und nach 0,8 Benzolsulfochlorid unter Um-

schütteln zugegeben. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Dampfbade wird in verdünnte Schwefelsäure gegossen und nach dem Abkühlen ausgeäthert. Die Ätherlösung wird getrocknet, dieser dann abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol krystallisiert. Die erhaltenen weissen Krystalle zeigten Nadelform und den F. P. 145°; dieselben ergaben die Tafel'sche Reaktion. Auch hier war also die Umlagerung wie mit Phosphorpentachlorid eingetreten.

$$C_6H_5-CH=CH-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-C_6H_5 + C_6H_5SO_2Cl \rightarrow$$

$$C_6H_5-CH=CH-\underset{\underset{NHC_6H_5}{|}}{C}=O$$

Vergleichende Versuche mit den Basen aus den reduzierten isomeren Benzalacetophenonoximen.

Beide Basen bilden auf Zugabe der gleichen Volumina conc. Salzsäure sofort weisse Salze, die beide nadelförmig krystallisieren.

Chlorhydrate der reduzierten Benzalacetophenonoxime.

Syn-Benzalacetophenonoxim	Anti-Benzalacetophenonoxim
je 0,2 gr in 4 ccm Wasser gelöst	
leicht löslich	leicht löslich.
je 0,2 gr in 4 ccm Salzsäure (1 + 10) gelöst	
leicht löslich	leicht löslich.
je 0,2 in 10 ccm Wasser gelöst und je 2 ccm versetzt mit:	
a) Platinchloridlösung (5 Tropf.)	
weisslich gelber Niederschlag, beim Erwärmen löslich und beim Erkalten in gelben Nadeln krystallisierend.	ebenfalls.

b) Goldchloridlösung (3 Tropf. + 2 Tropf. Salzsäure)	
rein gelber Niederschlag, schwer löslich beim Erwärmen.	ebenfalls.
c) Pikrinsäurelösung (5 Tropf.)	
gelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen erst auf Zusatz von einigen Tropfen Alkohol völlig löst und beim Erkalten in gelben Nadeln krystallisiert.	ebenfalls.
d) Quecksilberchloridlösung (5 Tropf.)	
weisser Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten in gelben Nadeln krystallisiert.	ebenfalls.
e) Natriumnitritlösung und Salzsäure	
weisse ölige Trübung	ebenfalls.
f) Eisenchloridlösung	
keine Reaktion	keine Reaktion.

Zum Schlusse möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. F. Henrich, auf dessen Anregung, und Herrn Prof. Dr. O. Fischer, mit dessen Zustimmung vorliegende Arbeit angefertigt wurde, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Curriculum vitae.

Geboren am 15. Okt. 1876 zu Ludwigshafen a. Rh. als Sohn des Bahnbeamten Clemens Ruppenthal und seiner Frau Marie, geb. Laich, evangelisch, besuchte ich daselbst die Volksschule. Nach Besuch des Realgymnasiums zu Mannheim bis zur Obersecunda widmete ich mich der Pharmazie. Mein Gehilfenexamen legte ich in Speyer a. Rh. ab, mein Universitätsstudium und daranschliessend das Staatsexamen zu Erlangen. Nach Erfüllung meiner Militärpflicht studierte ich Chemie und fertigte vorliegende Arbeit im Laboratorium von Prof. Dr. Fischer.